

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-250490

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/312  
C 09 D 183/05

識別記号 庁内整理番号  
PMT

F I  
H 01 L 21/312  
C 09 D 183/05

技術表示箇所  
C  
PMT

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-29627  
(22)出願日 平成8年(1996)2月16日  
(31)優先権主張番号 08/390181  
(32)優先日 1995年2月17日  
(33)優先権主張国 米国(US)

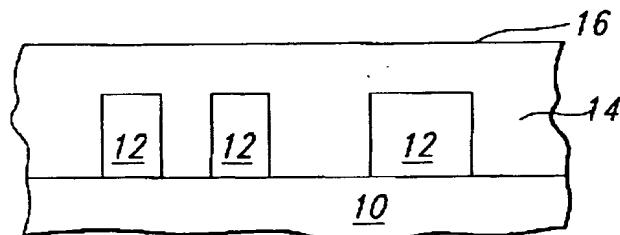
(71)出願人 590000879  
テキサス インスツルメンツ インコーポ  
レイテッド  
アメリカ合衆国テキサス州ダラス、ノース  
セントラルエクスプレスウェイ 13500  
(72)発明者 チン チェン チョー  
アメリカ合衆国 テキサス州 75082 リ  
チャードソン ノース クリフ 2010  
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 改質水素シルセスキオキサンSOG塗布

(57)【要約】

【課題】 本発明は、改質水素シルセスキオキサン薄膜前駆体と、該前駆体を使用して、半導体デバイス上に改善された誘電薄膜を形成する方法と、及び前記前駆体を使用して半導体デバイス上に形成される改善された誘電薄膜とを提供することにある。

【解決手段】 改質水素シルセスキオキサン(HSQ)  
前駆体、及び該前駆体を半導体基板上に蒸着させる方法  
及び前記前駆体から蒸着された誘電薄膜をもつ半導体デ  
バイスを開示する。本発明の方法は、一般に導体12を  
備えた半導体基板10に、改質HSQ薄膜前駆体の薄膜  
をコーティングすることからなる。HSQ薄膜前駆体  
は、水素シルセスキオキサン樹脂と、好ましくはアルキ  
ルアルコキシラン、フッ素化アルキルアルコキシラン  
及びこれらの組合せからなる群から選択された改質剤  
とからなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に薄膜誘電体を形成する方法において、

(a) 前記基板に、改質HSQ薄膜前駆体の薄膜をコーティングする工程を有し、前記改質HSQ薄膜前駆体が、所定体積比の水素シルセスキオキサン樹脂と、アルキルアルコキシラン、フッ素化アルキルアルコキシラン及びこれらの組合せからなる群から選択された改質剤とからなり、

(b) 前記薄膜を、200～450°Cの温度で所定時間をかけて硬化させる工程を有し、前記前駆体に改質剤を添加することにより前記薄膜の酸化及び／又は吸湿を少なくとも部分的に防止することを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイスへの誘電薄膜の形成技術に関し、より詳しくは、水素シルセスキオキサンのような材料から蒸着される薄膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 単結晶シリコンの基板上に製造されるマイクロ電子デバイスは、一般に、半導体デバイスに組み込まれる小型回路を相互接続する複雑にパターン化された1つ以上の導体レベルを有している。これらの導体レベルは、一般に、絶縁材料からなる薄膜により分離され且つ覆われる。絶縁材料が2つの導体レベル間に挿入されるものは、当業界においてインターレベル誘電体（ILD）として知られている。絶縁材料が同一レベルで導体を分離するものは金属間誘電体と呼ばれ、特に、ILDと同じ蒸着により形成されるものはILDと考えることができる。デバイスの最上レベルの導体上に絶縁材料が蒸着されるものは、当業界において保護膜（PO）として知られている。一般に、ILD及びPOは、誘電薄膜として類別される。このような誘電薄膜は、剛性のある絶縁スペーサとして機能させることにより、隣接する導体又は導体レベルの好ましくない短絡を防止すること、水分及び移動イオンに対するバリアとして機能させることにより、金属導体の腐食すなわち酸化を防止すること、微小間隔を隔てた導体間の深くて狭いギャップを充填すること、及び不均一な回路形状を平坦化することにより、一レベルの導体が比較的平坦な薄膜表面上に信頼性をもって蒸着されるようにすること等の多くの目的を果たすことができる。重要な制限は、下に配置される導体の破壊を回避するため、一般に、ILD及びPO薄膜を比較的低温で形成しなければならないことである。他の非常に重要な考察は、電力消費、クロストーク及び微小間隔を隔てた導体の信号遅延を低下させるため、誘電薄膜が、二酸化ケイ素（ $k=3.9$ ）に比べ低い相対誘電率 $k$ をもたなくてはならないことである。

【0003】 水素シルセスキオキサン（HSQ）樹脂か

ら蒸着される薄膜は、ILD及びPOの用途に望まれる多くの特性を有していることが判明している。Haluska等の1988年7月12日付米国特許第4,756,977号には、水素シルセスキオキサン樹脂を溶剤中で稀釈し、該水素シルセスキオキサン樹脂を基板にコーティングし、溶剤を蒸発させ、且つ空気中で基板を加熱することによりコーティングをセラミック化することからなる薄膜蒸着技術が開示されている。他の判明事実は、このようなコーティングを水素ガスの存在下でセラミック化することにより（Ballance等の1994年6月14日付米国特許第5,320,868号。該米国特許は本願に援用する）、又は不活性ガスの存在下でセラミック化することにより（欧州特許出願第90311008.8号）、空気中のセラミック化に比べ、最終薄膜の誘電率が低下され及び／又は安定化されるということである。一般に、空気中の硬化により主としてSi-O薄膜が作られ、アンモニア中での硬化によりシリコンオキシニトリド形薄膜を作り、且つ不活性雰囲気又は還元雰囲気中での硬化により、非硬化HSQに特有のSi-H結合の幾つかの部分を保持する薄膜を作ることが教示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、改質水素シルセスキオキサン薄膜前駆体と、該前駆体を使用して、半導体デバイス上に改善された誘電薄膜を形成する方法と、及び前記前駆体を使用して半導体デバイス上に形成される改善された誘電薄膜とに関する。既存のHSQ薄膜に付随する1つの問題は、これらのHSQ薄膜が水分を吸収し易いことであり、このため、金属鉛を腐食し、回路性能を低下させ、且つ最終的に回路の故障を引き起こすことである。また、安定し且つ予測可能な誘電率を得るのが困難なため、このような薄膜の誘電率を制御することにも問題があることが判明している。今や、このような薄膜の誘電率を制御する上で、Si-H結合を保護することが重要であり、且つHSQから製造される薄膜が僅かでも酸化条件に曝されるならば誘電特性に悪影響を与えるものと考えられている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 このような薄膜において吸水性を少なくとも部分的に防止することが明らかで、且つ酸化条件に曝されるHSQから作られる薄膜のSi-H結合の保護を助け、これによりHSQから製造される誘電薄膜の改善された予測可能な特性が得られることが明らかな新規な解決法がここに見出された。この解決法は、このような薄膜の偶発的な酸化及び水分暴露を回避する困難性及び費用が少ないため特に魅力的である。水素シルセスキオキサン樹脂及び改質剤の両者からなる水素シルセスキオキサン薄膜前駆体は、誘電率が小さく、疎水性（すなわち耐湿性）及び耐酸化性を有する薄膜を低温で製造するのに使用できることがここに判明し

た。従来技術のHSQ蒸着技術は、乾燥の第1段階中に、HSQ樹脂の薄膜を残して薄膜から完全に蒸発する溶剤を使用するのが好ましいことを教示している。本発明では、改質剤(HSQ溶剤中に含まれるのが好ましい)が蒸着薄膜の表面薬剤と反応して該表面薬剤を改質すると考えられる。また、HSQから製造される薄膜内の連続気泡又は独立気泡の表面薬剤は、改質剤による影響を受けることも考えられている。改質剤は薄膜前駆体内に含まれるので、本発明の際立った長所は、改質された表面薬剤が、薄膜の乾燥及び硬化の全段階において明白に存在することにある。

【0006】本発明の1つの態様は、半導体基板上に薄膜誘電体を形成する方法を開示する。本発明の方法は、基板に、所定体積比の水素シルセスキオキサン樹脂と改質剤とからなる改質HSQ薄膜前駆体の薄膜をコーティングする工程と、薄膜を、好ましくは実質的な非酸化雰囲気中で、200～450℃の温度で所定時間をかけて硬化させる工程とを有する。改質剤に対するHSQ樹脂の前記所定体積比は40：1～2：8の間であることが好ましい。好ましくは、改質剤は、アルキルアルコキシシラン、フッ素化アルキルアルコキシシラン及びこれらの組合せ(及びより好ましくはメチルトリメトキシシラン)からなる群から選択される。また、改質HSQ薄膜前駆体は、アルコール、ベンゼン、トルエン、アルカン、ケトン、環状ジメチルポリシロキサン、エステル又はグリコールエーテル等の他の非改質溶剤で形成できる。基板のコーティング方法として、例えば、スピンドルコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング又はフローコーティングがある。実質的な非酸化雰囲気は、実質的に不活性雰囲気(より好ましくは、1モル%より低い酸素を含むN<sub>2</sub>雰囲気)又は還元雰囲気(より好ましくは、10モル%のH<sub>2</sub>及び90モル%のN<sub>2</sub>からなるフォーミングガス)である。

【0007】本発明の他の態様では、半導体基板のコーティングに適した改質HSQ薄膜前駆体が開示される。この改質HSQ薄膜前駆体は、40：1～2：8の値をもつ所定比の水素シルセスキオキサン樹脂と、アルキルアルコキシシラン、フッ素化アルキルアルコキシシラン及びこれらの組合せからなる群から選択された改質剤とを有する。本発明の更に別の態様では、基板上に蒸着された誘電薄膜からなる半導体デバイスであって、薄膜が、10：1より小さいS i / Hのモル比をもつ硬化HSQ薄膜からなり、薄膜の上面の表面基が、アルキル基、フルオロカーボン基、フッ素化炭化水素基の群から選択された主として改質基が開示される。好ましい実施例では、誘電薄膜は、基板上に蒸着された導体の頂層上に蒸着される保護膜である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】種々の特徴及び長所を有する本発明は、添付図面を参照して述べる以下の説明により最も

良く理解されよう。本発明は、半導体基板のコーティングに適した改質HSQ薄膜前駆体と、酸化及び水分侵入に耐える低誘電率の誘電薄膜を蒸着すべく、前記HSQ薄膜前駆体を製造する方法及び使用する方法と、硬化した改質HSQ薄膜前駆体からなり且つ半導体基板上に蒸着された誘電薄膜とを提供する。このような前駆体の改質剤は、本発明の方法により製造される薄膜に固有の他の薄膜特性に大きな変化を与えることなく薄膜厚さを調節するための広範囲の相対濃度のHSQ溶剤として有効に使用できる。或いは、改質剤を他の多くの非改質剤と組み合わせて、本発明の方法を商業的に入手できるHSQ前駆体に使用できるようにすることもできる。本発明で使用される水素シルセスキオキサンとして、化学式HSi(OH)<sub>x</sub>(OR)<sub>2-z</sub>で表されるヒドリドシロキサン樹脂(ここで、x=0～2、y=0～2、z=1～3、x+y+z=3、R=有機基又は置換有機基)がある。本発明に包含される樹脂の例として、前述の米国特許第5,320,868号に記載されたもの及びこれらの樹脂の製造方法がある。特に好ましい1つの例として、実質的に濃縮された(HSiO<sub>2-z</sub>)<sub>n</sub>。(ここで、nは樹脂の重合度を示す整数であり、一般に約10～1000の範囲である)。

【0009】一般にHSQ樹脂は、90～120℃で軟化及び流動化を呈する白色固体としての特徴及び平坦な誘電層を形成するという長所を有する。HSQは、「Dow Corning Flowable Oxide」製造ラインの製品としてDow Corning Corporation社(ミシガン州、Midland)から市販されており、この製造ラインでは、実質的に濃縮されたHSQ樹脂が、所望の特定最終薄膜厚さを得るべく設計された種々の比率で非改質溶剤のメチルイソブチルケトンと組み合わされる。例えば、Dow Corning社の製品「FOX-17」は、74重量%のメチルイソブチルケトンと25重量%の水素シルセスキオキサンとを含有し、一般に約5000～9000Åの厚さの薄膜を蒸着させるのに使用される。HSQベース誘電薄膜の従来の適用から、硬化薄膜を実質的にカーボンフリーにできる溶剤を使用することが重要であることを教示している。或る改質剤(該改質剤は一般にHSQ溶剤であるが、硬化薄膜をカーボンフリーにはしない)は、HSQベース誘電薄膜に所望の特性を与えることが現在判明している。アルキル基(例えばCH<sub>3</sub>)、フルオロカーボン基(例えばCF<sub>3</sub>)及び/又はフッ素化炭化水素基(例えばCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)は、薄膜構造のシラノール基等の表面基と置換し、該薄膜の疎水性及び耐酸化性を増大させる。本願で説明するように、非改質HSQ薄膜が硬化中又は硬化後に低温で酸化すると、薄膜の大部分を、一般に二酸化ケイ素に似たSi-O構造に容易に変換し、誘電率及び吸湿性が劇的に増大する。

【0010】本発明に有効な改質剤として、アルキルアルコキシシラン、フッ素化アルキルアルコキシシラン及びこれらの組合せがある。これらの改質剤の好ましい

例として、メチルトリメトキシシラン (MTEOS) 、1, 2 ピス (トリメトキシリル) エタン (BTMS-E) 、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン及び (トリ-3, 3, 3フルオロプロピル) トリメトキシシランがある。好ましい一実施例では、改質剤はHSQ樹脂の溶剤として使用される。好ましい第2実施例では、HSQ樹脂及び改質剤は、これらが溶解される非改質溶剤中で化合される。適当な非改質溶剤として、アルコール、ベンゼン、トルエン、アルカン、ケトン、環状ジメチルポリシロキサン、エステル又はグリコールエステルがある。前述のように、商業的な入手可能性を考慮すると、好ましい非改質溶剤はメチルイソブチルケトンである。一般に、改質HSQ薄膜前駆体は、水素シルセスキオキサン樹脂から直接製造されるか、Dow Corning 社の「FOx-17」のような非改質溶剤を含有するHSQ溶液から製造できる。いずれの場合でも、HSQ又はHSQ溶液は改質剤と完全に混合される。製造後、HSQ薄膜前駆体は、例えばスピノン技術により基板上にコーティングされる。基板へのコーティング中、前駆体及び基板は、一般に室温に保たれる。別的方法として、コーティング中、基板及び/又は前駆体の供給材料は、僅かに高い温度 (例えば25~200°C) に保つことができる。

【0011】コーティング後、一般に約5分間基板の温度を120~150°Cの温度に上昇させることにより、溶剤の蒸発及びHSQリフローを行なう。この工程は、都合の良い圧力 (一般に大気圧) で、空気中又は硬化雰囲気中で行なわれる。別の構成として、この工程は、IDL又はPO蒸着に適用できる殆どの硬化条件下で、次の硬化工程と組み合わせることができる。HSQで作られる従来技術の薄膜は種々の雰囲気中で硬化され、広範囲に変化する特性を作る。これらの雰囲気として、空気、アンモニア、窒素/アルゴン、水素/窒素がある。一般に、約400°Cの温度及び約30分~1時間の硬化時間も従来技術において教示されている。より詳しくは、空気中の硬化は主としてSi-O薄膜を作り、アンモニア中の硬化は、シリコンオキシニトリド形薄膜 (silicon oxynitride type film) を作り、不活性雰囲気又は還元雰囲気中の硬化は、未硬化HSQに固有のSi-H結合の或る部分を保有する薄膜を作る。第1図には、例えばアルミニウム-0.5%銅合金からなる導体12を備えた半導体基板10 (例えばシリコンからなる) が示されている。本発明の誘電薄膜は、図示のように導体層上に直接蒸着する必要はない。すなわち、他の誘電層を介在させることもでき、或いは本発明の誘電薄膜の下に導体層を設けないこともできる。一般に、誘電薄膜14は、例えば基板12上に改質HSQ薄膜前駆体をスピニングし、次に、溶剤乾燥工程及び薄膜硬化工程 (これらの工程は、薄膜14を最終形態に変換すべく、組み合わせることができる) を経て蒸着される。乾燥工程中

又は硬化工程中 (又はこれらの両工程の間で) 、一般に薄膜14は、HSQ樹脂リフローを作り且つ薄膜14の平坦化を高めるのに充分な時間で、120~200°Cの間の温度を受ける。いずれにせよ、HSQ薄膜前駆体中に改質剤が存在すると、薄膜14の酸化傾向及び/又は吸湿傾向を低下させるように、薄膜14の表面16を改質すると考えられる。

【0012】本発明は、本願に記載するもの以外の還元雰囲気又は不活性雰囲気を含むあらゆる環境条件下で乾燥及び硬化されるHSQ薄膜に使用することを含む。非酸化条件下で入念に硬化される薄膜であっても、デバイスを更に加工する間、パッケージングの間又は使用時ににおいて、最終的には水分及び/又は酸素に曝されることになる。このように、本発明は、好ましくない酸化及び水分の侵入に対するより安定したバリヤを創出する。また本発明は、微小量のPt(acac)<sub>2</sub>のようなVIII族触媒を別のHSQ薄膜硬化に使用する蒸着方法に使用すること含んでいる。下記の例は本発明を更に説明するための例示であるが、本発明を制限するものと考えるべきではない。

## 【0013】

## 【実施例】

## 例 1

74重量%のメチルイソブチルケトン及び25重量%の水素シルセスキオキサンを含有するDow Corning 社の製品「FOx-17」を使用した。70体積%の「FOx-17」と30体積%のMTEOSとを完全に混合することにより改質HSQ薄膜前駆体を製造した。第1の4" n+シリコンウェーハに、「FOx-17」を、室温で且つ3000 rpmで、スピノンコーティングした。第2の同一ウェーハに、改質HSQ薄膜前駆体を、同一条件でスピノンコーティングした。次にウェーハを1/4に分割し、各ウェーハからの4つの各1/4部分を、次の4つの条件のうちの1つの条件下で、それぞれ乾燥及び硬化させた。

1) 非乾燥。10%H<sub>2</sub> + 90%N<sub>2</sub> 中で、400°Cで、60分間硬化。

2) 25~120°Cの範囲で変化させることによりホットプレート上で、空気中で5分間乾燥。1) と同様に硬化。

3) 2) と同様に乾燥。N<sub>2</sub> パージドボックス中で、400°Cで、60分間硬化。

【0014】4) 2) と同様に乾燥。空気中で、400°Cで、60分間硬化。

1) の乾燥条件は、空気中の乾燥により得られる効果を制御するものとして選択した。条件2) は酸化硬化雰囲気を作り、条件3) は、N<sub>2</sub> パージガス中に1%程度のO<sub>2</sub> が存在しても実質的に不活性の硬化雰囲気を作り、且つ条件4) は明らかな酸化硬化雰囲気を作った。

50 硬化した薄膜上にアルミニウムを蒸着し且つアルミニウム

ムドットをバーニングすることにより、各1/4ウェーハに金属酸化膜半導体(MOS)の容量性構造が構成された。梢円偏光法及びステップハイト測定法を用いて、膜厚を測定した。0.002 cm<sup>2</sup>、0.001 cm<sup>2</sup>及び0.005 cm<sup>2</sup>の面積をもつMOSキャパシタについて、各1/4ウェーハを、1MHzで、容量-電圧測定を行なった。梢円偏光法の研究はまた、条件3)及び4)の下で硬化された第1の1/4ウェーハについては、種々の波長でのSiO<sub>2</sub>の屈折率(n)及び吸光係数(k)を使用して、移相対波長の良好な適合性が得られることを証明した。しかしながら、他の試料については満足できる適合性が得られなかつた。これは、メチルトリメトキシシラン(MTEOS)が寄与するメチル基がこの条件にも寄与するけれども、主として薄膜中に残留するSi-H結合に

より引き起こされると考えられる。

【0015】第1フェーズのSiO<sub>2</sub>成分及び第2フェーズ(例えばSi-H)成分の存在を仮定して、梢円偏光法データの第2適合性が得られた。この適合性は、第2フェーズの体積%を計算するのに使用した。このような第2フェーズ成分のn及びkは分かっていないので、n=1及びk=0(これは無限大を意味する)を良好な結果に使用した。第2フェーズの体積%も、薄膜中の第2フェーズ成分の定性的測定値として、結果を表にまとめた。最終試験として、薄膜の疎水性を表示する水接触角(water contact angle)を各1/4ウェーハについて測定した。これらの結果が次表にまとめられている。

### 【0016】

#### 【表1】

| 薄膜<br>前駆体    | 乾燥/硬化法                | 誘電率<br>1MHz | 第2フェーズ<br>体積% | 接触角 |
|--------------|-----------------------|-------------|---------------|-----|
| FOx-17       | 非乾燥/還元                | 2.8         | 12.6          | 101 |
| FOx-17       | 空気/還元                 | 2.6         | 10.4          | 102 |
| FOx-17       | 空気/N <sub>2</sub> パージ | 5.6         | 0.0           | 58  |
| FOx-17       | 空気/空気                 | 7.6         | 1.4           | 29  |
| FOx-17/MTEOS | 非乾燥/還元                | 3.0         | 12.8          | 100 |
| FOx-17/MTEOS | 空気/還元                 | 3.0         | 15.6          | 100 |
| FOx-17/MTEOS | 空気/N <sub>2</sub> パージ | 2.9         | 11.6          | 101 |
| FOx-17/MTEOS | 空気/空気                 | 6.1         | 5.3           | 33  |

還元雰囲気中で硬化のみが行なわれる薄膜については、前駆体として「FOx-17」を用いて作られた薄膜と、前駆体としてMTEOS改質「FOx-17」を用いて作られた薄膜との間で、誘電率、第2フェーズ体積%及び接触角に殆ど差異が見られない。同じ硬化条件であるが空気乾燥工程を付加した場合には、MTEOS改質薄膜は、約5%以上の第2フェーズ成分を有することが測定された。N<sub>2</sub>パージ中で空気乾燥及び硬化した場合には、MTEOSでの改質により、最終薄膜の誘電率が1/2になり、第2フェーズ成分が大幅に付加され且つ疎水性も顕著に増大した。最後に、空気中で乾燥及び硬化の両方を行なうと、MTEOS改質薄膜の耐酸化性は非改質薄膜より良好になるけれども、N<sub>2</sub>パージ雰囲気中で加工したものより優れていないことが観察された。1%までの酸素を含有するN<sub>2</sub>パージ雰囲気は、これらの条件下で非改質薄膜を酸化させると考えられる。

一般に、HSQで製造される薄膜の酸化量は、薄膜が受ける酸化雰囲気の時間、温度及び激しさに関係すると思われる。例えば、30分だけでウェーハセクションを硬化した制御研究は、60分かけて硬化した同一のウェーハセクションよりも誘電率が低く、且つ第2フェーズ成分が多いことを証明している。改質剤を添加すると、酸化を防止し、且つ部分的に酸化された薄膜の疎水性を維持すると思われる。幾つかの酸化(例えば2)及び3)の乾燥/硬化条件)に曝された改質薄膜は、非改質薄膜より予測可能性及び反復可能性がある誘電率を呈した。

#### 例 2

改質剤の濃度の関数として薄膜特性を決定するため、第2の実験を行なった。この実験では、「FOx-17」から製造した薄膜前駆体に種々の体積%のMTEOSを含ませ、次に4" n+シリコンウェーハに、3000 rpmで、30秒間、室温でスピンドル付着した。各ウェーハ

ハについての硬化条件は、フォーミングガス (10% H<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub>) 中で、400°Cで、30分間である。膜厚を除き、薄膜特性は各薄膜とも非常に似ている。H<sub>2</sub>Q前駆体中のMTEOS体積%の関数としての膜厚を

| MTEOS% | 0   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 100 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 膜厚     | 584 | 513 | 463 | 361 | 300 | 199 | 140 | 110 | 0   |

表2のデータは、MTEOSが溶剤並びに改質剤として機能することを示している。また、100%MTEOSが薄膜を蒸着しなかったことに注目されたい。硬化したMTEOS改質HSQ薄膜のFTIRスペクトルは、薄膜中のMTEOSからのメチル基の存在を示す明確なCH<sub>3</sub>、ピークを示している。改質剤が薄膜構造に及ぼす正確な機構は完全には分からなければども、改質基（例えばメチル基）が最初に薄膜表面上にあり、薄膜中には殆ど又は全く組み込まれていないという理論を根拠付ける証拠が見られる。しかしながら、薄膜が連続気泡又は独立気泡を含有している場合には、このような改質基が内面にも存在すると考えられる。

【0018】以上の記載に関連して、以下の各項を開示する。

- 半導体基板上に薄膜誘電体を形成する方法において、(a) 前記基板に、改質HSQ薄膜前駆体の薄膜をコーティングする工程を有し、前記改質HSQ薄膜前駆体が、所定体積比の水素シルセスキオキサン樹脂と、アルキルアルコキシラン、フッ素化アルキルアルコキシラン及びこれらの組合せからなる群から選択された改質剤とからなり、(b) 前記薄膜を、200～450°Cの温度で所定時間をかけて硬化させる工程を有し、前記前駆体に改質剤を添加することにより前記薄膜の酸化及び/又は吸湿を少なくとも部分的に防止することを特徴とする方法。
- 前記所定体積比が40:1～2:8の間であることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記硬化工程が、1モル%以下の酸素からなる雰囲気中で行なわれることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記硬化工程が還元雰囲気中で行なわれることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記還元雰囲気が約10体積%のH<sub>2</sub>及び90体積%のN<sub>2</sub>であることを特徴とする上記項4に記載の方法。
- 前記工程b)の前に、前記薄膜を、25～120°Cの温度で、10分間より短い時間で乾燥させる工程を更に有することを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記工程b)の前に、前記基板を、前記薄膜を実質的に平坦化させるに充分な時間をかけて120～200°Cの温度に保持することにより、前記薄膜をリフローす

表2に示す。

【0017】

【表2】

る工程を更に有することを特徴とする上記項1に記載の方法。

- 前記硬化工程中の前記温度が約400°Cであることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記硬化工程中の前記所定時間が約30～60分であることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記改質剤がメチルトリメトキシランであることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記改質HSQ薄膜前駆体が更に非改質溶剤を有していることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記非改質溶剤がメチルイソブチルケトンであることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記コーティング工程がスピノン技術により行なわれることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 前記コーティング工程中の前記基板の温度が約25°Cであることを特徴とする上記項1に記載の方法。
- 半導体基板上に薄膜誘電体を形成する方法において、(a) 改質HSQ薄膜前駆体を供給する工程を有し、前記改質HSQ薄膜前駆体が水素シルセスキオキサン樹脂、非改質溶剤及びアルキルアルコキシラン改質剤からなり、(b) 前記薄膜前駆体を前駆体基板上にスピニングして前記薄膜を形成する工程と、(c) 前記薄膜から前記溶剤を蒸発させる工程と、(d) 前記薄膜を、1モル%以下の酸素からなる雰囲気中で、200～450°Cの温度で硬化させる工程とを更に有し、前記前駆体に改質剤を添加することにより前記薄膜の酸化及び/又は吸湿を少なくとも部分的に防止することを特徴とする方法。
- 半導体基板にコーティングするための改質HSQ薄膜前駆体において、40:1～2:8の値をもつ所定の体積比の水素シルセスキオキサン樹脂と、メチルトリメトキシラン、1, 2ビス(トリメトキシリル)エタン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン及び(トリ-3, 3, 3フルオロプロピル)トリメトキシランからなる群から選択された改質剤とからなることを特徴とする改質HSQ薄膜前駆体。
- 前記改質HSQ薄膜前駆体がメチルイソブチルケトンを更に有することを特徴とする上記項1に記載の改質HSQ薄膜前駆体。
- 基板上に蒸着された誘電薄膜からなる半導体デバイスにおいて、前記薄膜が、10:1より小さいSi/

Hのモル比をもつ硬化HSQ薄膜からなり、前記薄膜の上面の表面基が、アルキル、フルオロカーボン、フッ素化炭化水素及びこれらの組合せからなる群から選択された主として改質基であることを特徴とする半導体デバイス。

19. 前記改質基はメチル基からなることを特徴とする上記項18に記載の半導体デバイス。

20. 前記半導体デバイスが最上レベルの半導体からなり、前記誘電薄膜が前記最上レベルの半導体上に設けられる保護膜であることを特徴とする上記項18に記載の半導体デバイス。

21. 改質水素シルセスキオキサン(HSQ)前駆体、及び該前駆体を半導体基板上に蒸着させる方法及び前記前駆体から蒸着された誘電薄膜をもつ半導体デバイスを開示する。本発明の方法は、一般に導体12を備えた半導体基板10に、改質HSQ薄膜前駆体の薄膜をコーティングすることからなる。HSQ薄膜前駆体は、水素シリセスキオキサン樹脂と、好ましくはアルキルアルコキ

シラン、フッ素化アルキルアルコキシラン及びこれらの組合せからなる群から選択された改質剤とからなる。また本発明の方法は、薄膜14を硬化させる工程を有し、該工程において改質剤を添加することにより、酸化及び/又は硬化中及び/又は硬化後の薄膜による吸湿を防止する。改質剤は、この効果を生じさせるように薄膜表面16を改質すると考えられる。本発明により作られる薄膜は、非改質薄膜の特性を広範囲に変えることにより作られる乾燥条件及び硬化条件についての反復可能な誘電特性を明らかに有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】半導体基板上に蒸着される改質HSQ薄膜を示す図面である。

【符号の説明】

10 半導体基板

12 導体

14 誘電薄膜

16 薄膜表面

【図1】

